



CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS DEL RÍO RECONQUISTA

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF TRACE ELEMENT RETENTION IN SEDIMENTS OF THE RECONQUISTA RIVER

Cantera, C.¹; Scasso, R. A.¹; Dos Santos, Afonso M.².

¹ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires, Departamento de Ciencias Geológicas, ² Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

ceciliacantera@gmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo es caracterizar a los sedimentos del río Reconquista teniendo en cuenta la distribución vertical de algunos de sus componentes. Se tomaron muestras de agua y sedimentos del río Reconquista. Se extrajo el agua intersticial en las distintas fracciones del testigo de sedimento y se determinó la concentración de As, Cr y Cu. En las muestras de sedimentos se analizó la composición mineralógica, COT y composición química. El análisis mineralógico mostró la presencia de cuarzo, feldespato y, en la fracción fina; illita, esmectita, interestratificados de ambas y caolinita. Los perfiles de elementos traza en sedimentos correlacionan significativamente con el contenido de hierro. Los bajos niveles hallados podrían estar relacionados con los bajos niveles de COT. Las altas concentraciones para As, Cu y Cr halladas en las aguas intersticiales podrían deberse a la mineralización microbiológica de la materia orgánica.

Palabras clave: sedimentos acuáticos, río Reconquista, geoquímica, elementos traza.

Introducción

La composición del agua de un río se ve afectada por el flujo de elementos constitutivos o contaminantes desde los sedimentos hacia el cuerpo de agua, y viceversa. Esto afecta a la calidad de agua del río y a los organismos que viven en él.

Numerosos estudios han destacado la importancia del análisis de los procesos geoquímicos de partición para interpretar los mecanismos que determinan la asociación de estos contaminantes con los sedimentos, su movilización y biodisponibilidad (Rendina *et al.*, 2001). Los elementos traza y los metaloides constituyen algunos de los contaminantes antropogénicos más ubicuos. Se necesita una mejor comprensión del comportamiento de los elementos traza para mejorar la calidad del agua y la salud del ecosistema.

La movilización de los elementos traza en sedimentos depende de las condiciones fisicoquímicas prevalecientes, tanto en el sedimento como en la columna de agua, así como también de los procesos biogeoquímicos que ocurren en la diagénesis temprana de los sedimentos. Las reacciones biogeoquímicas, principalmente controladas por la mineralización microbiológica de la materia orgánica, pueden aumentar la concentración de elementos traza en agua poral, y los mecanismos de transporte pueden inducir su transferencia a la columna de agua (Rigaud *et al.*, 2013).

La capacidad de retención de los sedimentos fluviales depende principalmente de su composición, textura, superficie y de los procesos hidráulicos de la corriente. Por ende, la caracterización de los sedimentos resulta sumamente útil para comprender los procesos de retención y de movilización de contaminantes entre éstos y los cursos de agua. En el presente trabajo se realizó la caracterización geoquímica de los sedimentos del lecho del río Reconquista, y se la comparó con la composición química de sus aguas intersticiales y de las aguas superficiales del río.

Materiales y Métodos

Se tomaron muestras de aguas superficiales y sedimentos en testigos de aproximadamente 30 cm de profundidad. Los testigos de sedimentos fueron fraccionados (R1TA a R1TD) y sobre estas muestras se realizó la extracción de agua poral para su posterior análisis.

En las muestras de sedimentos se determinó el contenido de elementos mayoritarios (Fe, Ti, Ca, K, S, P y Mn) y de elementos traza (As, Pb, Cr, Cu, Cd y Zn) por fluorescencia de rayos X (FRX). El analizador de FRX marca NITON XL3 Gold+ se testeó con una muestra de referencia certificada TILL4 entre cada análisis de muestra. La composición de cada elemento se cuantificó como un promedio de múltiples determinaciones ($9 < n < 11$). Se realizó el análisis estadístico mediante el uso de *tests* no paramétricos a nivel de significancia de 0,05. El contenido de carbono orgánico total (COT) se determinó usando un analizador de carbono LECO C230CH. El análisis de difracción de rayos X (DRX) en muestras se realizó por medio de un difractómetro Siemens D5000 usando radiación de Cu-K α monocromada en grafito.

Asimismo, se realizó la separación de la fracción de los sedimentos tamaño arcilla en los que se realizaron estudios de área superficial y composición mineralógica. El análisis de DRX se realizó según el protocolo utilizado para arcillas y el análisis de área superficial específica (ASE) se realizó mediante experimentos de adsorción-desorción N₂ (g) a 77 K, usando un equipo de adsorción manométrica (AccuSorb 2100, Micromeritics).

En las aguas superficiales y aguas porales extraídas de los sedimentos del lecho del río, se determinó la concentración de As, Cr y Cu por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (AAS-GF) utilizando un equipo Perkin Elmer AA800.

Resultados

En los sedimentos del río Reconquista, las concentraciones de Fe, Ti, Ca, K y Mn tuvieron perfiles similares entre sí, presentando una tendencia a disminuir significativamente en las dos primeras fracciones (R1A y R1B), para luego aumentar con la profundidad (Tabla 1). El nivel de S muestra una marcada disminución con la profundidad, oscilando entre 0,21% y 0,08% SO₃.

Tabla 1. Concentración de elementos mayoritarios (% en masa, expresados como óxidos) en sedimentos del río Reconquista a diferentes profundidades por debajo del lecho*

	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO
R1A	3,42 (0,12) ^a	0,60 (0,02) ^a	1,90 (0,10) ^a	1,68 (0,05) ^a	0,21 (0,03) ^a	0,13 (0,02) ^a	0,051 (0,004) ^a
R1B	2,88 (0,13) ^b	0,56 (0,01) ^b	1,69 (0,07) ^b	1,85 (0,02) ^b	0,11 (0,01) ^b	0,15 (0,01) ^{ab}	0,046 (0,004) ^b
R1C	2,91 (0,12) ^b	0,58 (0,03) ^{ab}	1,60 (0,08) ^b	1,82 (0,06) ^{bc}	0,08 (0,01) ^c	0,13 (0,02) ^a	0,042 (0,003) ^b
R1D	3,35 (0,12) ^a	0,60 (0,02) ^a	1,87 (0,07) ^a	1,76 (0,05) ^c	0,08 (0,01) ^c	0,24 (0,02) ^c	0,057 (0,003) ^c
TILL 4 medido	5,99 (0,04)	0,77 (0,02)	1,23 (0,03)	2,86 (0,03)	0,50 (0,01)	0,42 (0,07)	0,058 (0,003)

* La desviación estándar se informa entre paréntesis. Las distintas letras indican diferencias significativas entre los valores medios ($p < 0,05$).

Los niveles de COT encontrados muestran una tendencia decreciente con la profundidad, observándose un valor máximo de 0,41 % para la muestra superior (0 a 5 cm de profundidad, R1TA). En el resto de las muestras los valores de COT no superaron el 0,03% (Figura 1, A).

El análisis mediante DRX de las distintas muestras de sedimento total permitió la identificación de cuarzo, feldespato, minerales de arcilla ($17,7$ y $19,8^\circ 2\theta$). La fracción menor de $2\mu\text{m}$ de los sedimentos del río Reconquista mostró una importante presencia de illita y menores contribuciones de interstratificados de illita/esmectita y caolinita. La presencia de interstratificados se halló principalmente en las fracciones R1A a R1C (a 0 y 29 cm de profundidad).

Los valores del área superficial específica determinados en sedimentos del río Reconquista presentaron valores entre $102,6$ y $157,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 1, B).

Los elementos traza determinados en sedimentos del río Reconquista se observan en la Figura 2. El perfil de As se observa variando con la profundidad entre 2 y 4 mg As kg^{-1} . En el caso de Pb, Cr y Zn, las concentraciones halladas presentan una leve disminución con la profundidad y luego vuelven a incrementarse hacia la muestra R1D.

Los perfiles de concentración de los elementos traza, mostraron un máximo de concentración en la fracción R1TB (5 a 13 cm de profundidad) (Figura 3) y siguen la secuencia de concentración $\text{As} > \text{Cu} > \text{Cr}$.

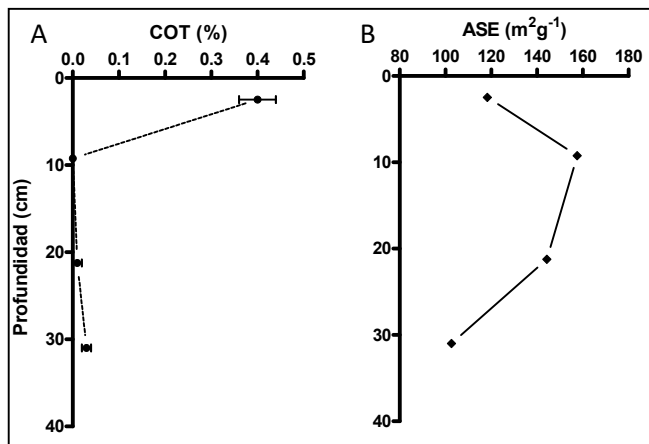


Figura 1. Perfiles de distribución del contenido de COT (%), A) y del área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), B) en sedimentos del lecho del río Reconquista (R1T).

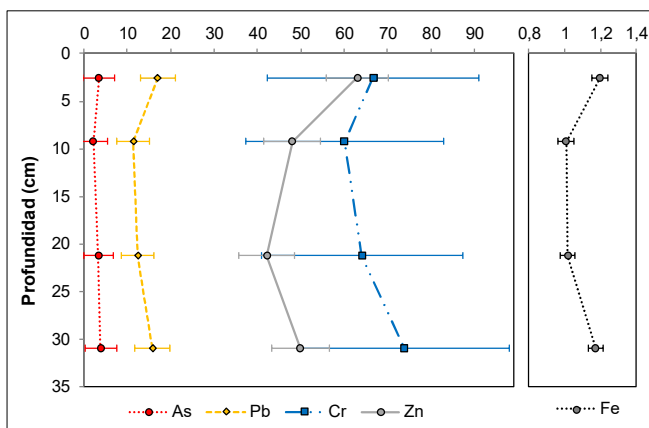


Figura 2. Perfiles de distribución de As, Pb, Cr y Zn expresados en mg kg^{-1} y perfil de Fe expresado en % de Fe en sedimentos del lecho del río Reconquista (R1T).

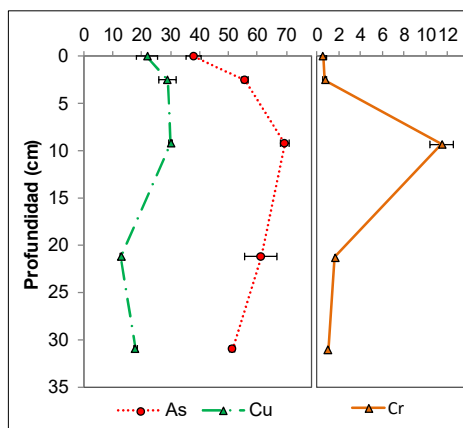


Figura 3. Perfiles de distribución de As, Cu y Cr en aguas superficiales e intersticiales del río Reconquista, expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$.

Discusión y Conclusiones

En los sedimentos del río Reconquista, las concentraciones encontradas de Fe, Ti, Ca, K y Mn tuvieron perfiles similares entre sí, presentando una tendencia a disminuir significativamente en las dos primeras fracciones (R1A y R1B), para luego aumentar con la profundidad. Con respecto a las concentraciones de Fe, Ronco *et al.* (2008) reportaron niveles semejantes en el río Riachuelo. Las concentraciones de K halladas en el río Reconquista fueron significativamente similares a las encontradas en sedimentos superficiales en el arroyo Las Catonas. En el río Reconquista los niveles de Ca presentaron menor dispersión que los determinados en el arroyo Las Catonas (Cantera *et al.* 2018), y se encontraron concentraciones similares a las halladas por Ronco *et al.* (2008) en el Canal Oeste ($1,82\%$ CaO). En el caso del S, se observa una marcada disminución con la profundidad, con niveles que oscilan entre $0,21\%$ y $0,08\%$ SO_3 .

En los sedimentos del río Reconquista, se encontraron perfiles de elementos traza de concentraciones en general menores que en el arroyo Las Catonas (Cantera *et al.* 2018), siendo más homogéneos con la profundidad. Los mismos correlacionan significativamente con el perfil de Fe y Mn lo que indicaría que estos elementos se encuentran asociados a la presencia de (hidro-)óxidos de Fe y Mn. El orden de concentraciones encontrado para las distintas fracciones fue similar al hallado en el sitio C1T (As < Pb < Cr < Zn), aunque en el río Reconquista se encontraron mayores concentraciones de Cr que de Zn. Las concentraciones halladas para los elementos traza resultaron similares a las encontradas por Rendina *et al.* (2001) en sitios cercanos en la cuenca del río Reconquista. Los niveles encontrados en los sedimentos del río Reconquista mostraron altos contenidos de Cr y Zn, y menores niveles de Pb y As. Los valores de Zn hallados en los sedimentos del lecho resultaron entre 43 y 63 mg kg⁻¹, fueron notablemente más bajos que los reportados para el río Reconquista río abajo por Porzionato *et al.* (2016) que encontraron concentraciones de aproximadamente 340 mg Zn L⁻¹. En los sedimentos analizados, se hallaron valores de Cr de entre 60 y 74 mg kg⁻¹ y de Pb entre 11 y 17 mg kg⁻¹. En todos los casos, los niveles de concentración de los elementos traza determinados en sedimentos no excedieron los niveles máximos establecidos por la Ley N° 24.051 para uso urbano, residencial o industrial.

El análisis mineralógico de sedimentos del río Reconquista permitió la identificación de cuarzo, feldespato, minerales de arcilla. En la fracción fina se encontraron minerales de illita y menores contribuciones de interstratificados de illita/esmectita y caolinita. Porzionato *et al.* (2016) encontraron una composición mineral similar en sedimentos del lecho de la cuenca del río Reconquista. Por otra parte estos componentes son comunes en los afloramientos de las barrancas del río (Cantera, 2019). Los valores de área superficial específica fueron mayores comparativamente a los hallados en sedimentos finos del arroyo Las Catonas (Cantera *et al.* 2018). Por lo tanto, se esperaría que, al tener mayor área superficial, los sedimentos del río Reconquista, tengan mayor capacidad de retención de elementos traza en los mismos. Sin embargo, los niveles de estos elementos fueron significativamente menores a los hallados en sedimentos del arroyo Las Catonas.

En las aguas intersticiales del río Reconquista, los valores de As superaron los 50 µg kg⁻¹, nivel máximo permitido para la protección de vida acuática en agua dulce (Ley N° 24.051). De la misma manera, los valores de Cu hallados para todas las fracciones analizadas resultaron mayores que las concentraciones permitidas. Particularmente, los niveles de Cr hallados en las aguas porales de la fracción R1TB mostraron concentraciones 6 veces mayores a la máxima establecida para la protección de vida acuática en agua dulce (Ley N° 24.051). Estas concentraciones superan a las encontradas en las aguas intersticiales de sedimentos del lecho en el arroyo Las Catonas para As, Cu y Cr (en R1TB). Esto podría deberse a procesos biogeoquímicos que pueden provocar un aumento de la concentración de elementos traza en agua poral debido a la mineralización microbiana de la materia orgánica (Rigaud *et al.*, 2013).

Bibliografía

- Cantera, C. G., Scasso, R. A., Tufo, A., Villalba, L. B. and dos Santos Afonso, M., 2018. Mobility of trace elements between the river water, the sediments, and the pore water of Las Catonas Stream, Buenos Aires Province, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 77(14), p. 535.
- Cantera, C.G., 2019. Geoquímica y procesos de intercambio de fosfatos en la interfaz sedimento/agua en el río Reconquista y el arroyo Las Catonas (Tesis doctoral). Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires.
- Porzionato, N., Tufo, A., Candal, R. and Curutchet, G., 2016. Metal bioleaching from anaerobic sediments from Reconquista River basin (Argentina) as a potential remediation strategy. *Environmental Science and Pollution Research*. 24(33):25561-25570.
- Rendina, A., De Cabo, L., Arreghini, S., Bargiela, M. and De Iorio, A. F., 2001. Geochemical distribution and mobility factors of Zn and Cu in sediments of the Reconquista River, Argentina. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17(4), pp. 187-192.
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R. M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C. and Garnier, J. M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment-water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry*, 31, pp. 35-51.
- Ronco, A., Peluso, L., Jurado, M., Bulus Rossini, G. and Salibian, A., 2008. Screening of sediment pollution in tributaries from the Southwestern Coast of the Rio de la Plata Estuary. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 15(1), pp. 67-75.